19 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

# ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭62-268615

⑤Int\_Cl.⁴
B 29 C 39/1

識別記号

庁内整理番号

❷公開 昭和62年(1987)11月21日

B 29 C 39/16 39/32 # B 29 K 33:00 B 29 L 7:00 7722-4F 7722-4F

4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

光拡散性メタクリル樹脂板の製造方法

②特 願 昭61-112137

❷出 願 昭61(1986)5月16日

砂発 明 者 井 田

浩 三 大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内

⑪出 願 人 三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

砂代 理 人 井理士 吉沢 敏夫

### 明 細 書

1. 発明の名称

光拡散性メタクリル樹脂板の製造方法

- 2 . 特許請求の範囲
- 1) 対向して走行する2個のエンドレスペルト対 向面と、ベルトの両側端付近で両ペルト面間に 挟まれてベルトの走行に追随して走行するガス ケットとにより形成される空間部にメタクリル 酸メチルを主成分とする単量体ないしは部分重 合体に重合開始剤および拡散剤を混合して注入 し、加熱重合固化する連続製板方法において、 前記拡散剤として、最大径が3μαないし 100 μ = であり、屈折率を a 、遅さを d μ a とした とき、屈折率と厚さの積 [ а d ] が 0. 2 д в な いし 0.3 μ m であり、可視光線誘過率に優れ、 かつ該単量体に不溶な薄片を全樹脂組成物に対 し、0.2ないし3.0 恆量%添加して重合し、上 下対になったキャリヤロールにより2個のエン ドレスベルトの支持、移動および2個のエンド レスベルト間の距離を設定し、かつエンドレス

ベルト間の距離を重合後に所定の板厚になるように重合率および温度から割り出された値 4 mm に対し、前記賃合性原料が施助状態にある際に、最大値が(2+1)mmから(2+002)mmの範囲で、最小値が(2-1)mmから(2-002)mmの範囲となるように、少なくとも1回の繰退し根幅を与えることを特徴とする光拡散性メタクリル樹脂板の製造方法。

- 2) 可視光線透過性に優れ、単量体に不溶な態片の最大径が5μmないし20μmである特許請求の範囲第1項記載の光拡放性メタクリル樹脂板の製造方法。
- 3) 可視光線透過率に優れ、かつ該単量体に不溶 な薄片が塩基性炭酸鉛、酸化チタンでコーティ ングされた雲母または無機ガラスであることを 特徴とする光鉱散性メタクリル樹脂板の製造力 注。
- 3 . 発明の詳細な説明
- [産業上の利用分野]
- 本苑明は祝感透過率よりも太陽放射透過率の方

が低いことを特徴とする光拡放性メタクリル 樹脂 板の製造方法に関する。

### [従来の技術]

メタクリル酸メチルを主成分とする不飽和単量 体(以下モノマーという)と塩基性炭酸鉛、魚鸙 箱、三塩化ビスマス、二酸化チタン被覆雪 紐等の 層状構造を有する薄片からなる器合物を重合して 真珠光沢を有する板状の重合物を製造する方法は 従来より知られている。具体的には、特公昭31-8355号、特公昭33-294号記載されている方法、す なわち板状の鉤込型にモノマーに拡散剤の離片を 添加した重合性液状原料を注入して成形する際に、 跨型の外部または内部に電磁的振動を与え、 また は、衝撃力あるいは衝撃的機械振動を与えつつ鈴 型の内面あるいは外面の適当な位置に配置して言 極に交流または直流の電圧を印加して顔片を適宜 配列せしめて重合を行なう方法、または鋳型を前 記破状原料が流動状態にある間にスライドさせる 方法等が提案されている。しかし、これらの方法 は操作が回分式であり、設備的、経済的にコスト

透明性を有する基板上に、高屈折率の誘電体物質の移暦との交互層からなる光学的多層干渉膜を表層に設ける方法が知られている(特開昭 51 - 118 (51号、特開昭 56-28 488号、特開昭 53-811 44号等)。

しかしながら、これらは、透明板表面に蒸着ないしはスパッタリング等の工程を要するため、経済的にコストが高くなること、及び多層膜の耐久性が不十分である欠点を有している。

## [発明が解決しようとする問題点]

本発明はこのような状況に能み、視感透過率よりも太陽放射透過率の低い光拡散板を工業的に効率良く、 均一 な性能を有する製造方法を提供しようとするものである。

### 【問題点を解決するための手段】

すなわち本発明は上記のような目的を達成する ためになされたものであって、その要旨とすると ころは、 対向して走行する 2 僧のエンドレス ベル ト対向面と、 ベルトの調例端付近で阿ベルト 面間 に挟まれてベルトの走行に追随して走行する ガス ケットとにより形成される空間部にメタクリル酸 が高くなること、および光訳の斑が発生する等の問題点がある。一方、均一な性能を得る頭期的な製造方法として、対向ベルト式連続製版において、ベルト間で重合固化される間にベルトの幅方向に適当量の線荷質をかけることにより均一に薄片を配向させる方法が見出されている。(特別昭55-41283号)

しかしながら、いずれも単に真珠光沢を得る目的に限定されており、光線透過率も低く、たとえ 毎片の希加量を少なくして光線透過率を上げても、 視感透過率と太陽放射透過率はほとんど差が見ら れない。

また、破験パリウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、二酸化珪素等の無機光鉱散性微粒子や、基材樹脂と屈折率の具なる各種透明ポリマー微粒子を配合した光鉱散板は特開昭53-98354号等に開示されているが、いずれも視感透過率と大場放射透過率とはほとんど蓋が見られないか、視感透過率の方が低いものである。また、視感透過率を低くする方法として、

メチルを主成分とする単量体ないしは部分重合体 に重合開始剤および拡散剤を混合して往入し、加 熱重合固化する選続製板方法において、前記拡散 剤として、最大径が3 μm ないし 100 μm であり、 屈折率を n 、厚さを d μ m としたとき、屈折率と 厚さの積 [nd] が 0. 2 μm ない し 0. 3 μm であ り、可視光線透過率に優れ、かつ該単量体に不溶 な藤片を全樹脂組成物に対し、0.2ないし3.0重 豊%添加して重合し、上下対になったキャリヤロ ールにより2個のエンドレスベルトの支持、移動 および2個のエンドレスベルト間の距離を設定し、 かつエンドレスベルト間の距離を重合後に所定の 板厚になるように重合率および温度から割り出さ れた値見四回に対し、重合性原料が流動状態にある **終に、最大値が(ℓ+1) maから(ℓ+0.02) ma** の範囲で最小値が(2-1) maから (1-0.02) ■■の範囲となるように、少なくとも1回の級返し 振幅を与えることを特徴とする光拡散性メタクリ ル樹脂版の製造方法にある。

以下、水発明をさらに詳細に説明する。

本発明における基材樹脂の原料としては、メタクリル酸メチル単独もしくは、メタクリル酸メチルを主成分とする不飽和単量体またはその部主成分とする不飽和単量体としてはメタクリル酸メチルを会かった。
と共重合可能なモノエチレン性不飽和化合物としては、例えばグリート、ジアリルメタクリレート、ジアリルメタクリレートのメタクリル酸エステル類、ジアリルフタレート等のメタクリル酸エステル質、ジェチレングリコールピスアリスカーボネート等が挙げられる。

本発明における可視領域に透明性を有し、且つ モノマーに不辞な障片とは、平板状結晶となる塩 基性皮酸的、三塩化ピスマス、雲母など、および 重フリントガラス、ランタン重フリントガラス、 ランタン重クラウン、重タンタルフリントガラス、 タンタルクラウンガラス等の薄片状ガラスおよび 雲母、ガラス部片、プラスチックフィルム等が準 げられるが、これらに限定されるものではない。

18 : 藤片の屈折率

5 : 4 π n d / λ

d : 離片の厚み (μョ)

λ:光の被長(μョ)

(1) 式より、可視光の被長領域である 0.4 ~ 0.6 μ = において、Rを小さく、0.8 ~ 1.5 μ = の近赤外光領域ではRを大きくする条件は n d が 0.2 ~ 0.3 μ = にほぼ該当することがわかる。 なお、 蓋村樹脂がポリメチルメタクリレート、薄片が塩 蓋性炭酸鉛の場合は n = 2.1、 n ′ = 1.4 9 となり、 n d = 0.2 4 の時、すなわち d = 0.1 2 μ = で視悪返過率が最大となる。

なお、 静片の大きさが 3 μ m よりも小さいと拡 散光が多くなるため、本発明の特徴である視感透 過率よりも太陽放射透過率の低い多重反射効果が 減少し、逆に薄片の大きさが 1 0 0 μ m を超える と基材のメタクリル樹脂板中における薄片の分散 及び配向が十分でなくなる。

以下氽白

また、これら他片の歴折率を n. 厚さを d μ m とした場合。 配折率と厚さの版 [ n d ] が 0.2 μ m ないし 0.3 μ m , より舒ましくは 0.2 2 μ m ないし 0.2 6 μ m であり、最大径が 3 μ m ないし 100 μ m , より舒ましくは 5 μ m ないし 2 0 μ m からなるものである。

糖片の肥折率 n と厚み d の枝 [ n d ] が、 0.2 μ m ないし 0.3 μ m としている理由はメタクリル 例 m 板の内部に分散した静片が木発明の製造 a エンドレスベルトに接した面に平行な面と砂ける a エンバ平行に、 すなわち、配向するため、 あたかも思 折取の異なる 障 m が多数 植暦 されている ようになり、 水発明の方法により 多重反射の理論による と、入財光 I に対する入財 0 ° の反射光 R は次式(1) で要される。

R = I 
$$\left(1 - \frac{1}{1 + F \cdot s(s^2 \cdot \frac{\pi}{2})} \right) \cdots \cdots (1)$$
  
但し  $F = \frac{4N}{(1 - N)} \cdot 2 = \left(\frac{n - n'}{n + n'}\right)^2$   
n':メクケソル制筋基材の原析率

重合開始剤は一般にメタクリル樹脂の勢込蛋合に用いられるものが使用でき、例えばアゾビスイソプチロニトリル、2、ダーアゾビス(2、4ージメチルバレロニトリル)、ラウリルパーオキサイド、などのアゾ系、過酸化物系等が挙げられる。その他の助剤としては、熱型からの剝離剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、着色剤などを必要に応じて配合することができる。

前記モノマー混合物をエンドレスベルト間に往 入し、ベルト間で加熱重合するか、重合固化するまでに多くの上下対になったエンドレスベルトを支持移動させるキャリヤロールの間をエンドレスなルトが通過する設定所定の返摩かからの変換をある。このでは、シーリののでは、シーリののでは、シーリののでは、シーリののでは、シールののでは、シールののでは、シールののでは、シールののでは、シールののでは、シールののでは、シールののでは、シールののでは、シールののでは、シールののでは、シールののでは、シールでは、シースベルトの個方向のは、カールでは 0.001~10.0 kg/cm の圧力をエンドレスベルトに加えることにより達成することができる。 エンドレスベルトをしごき、これにより上下のエンドレスベルトに挟まれている海片を含む重合性原料を均一的にわずかであるが強制的に動かし、海片の配向を促進せしめるものである。

本発明において重合性液状原料の粘度は 0,1~・5 0 ポアズ、 好ましくは 2~ 2 0 ポアズがよく、これを注入装置へ連続的に供給し、すでに知られているような注入装置(特公昭 48-41802号、特公昭 47-34815号、フランス特許第 2,027,385 号等)よりエンドレスベルト間に連続的に注入するため、回分式即ちセルキャストのような不均一な部分がなくなる。

以下図面に従って説明する。第1図は本発明を 実施するための装置の正面図、第2図はキャリヤロールの部分と流動状態の樹脂板の状態を示す説 明図である。第1図において上下に配置した2個のエンドレスベルト1、1はそれぞれ主ブーリー 2、3、2、3で要力が与えられ、同一速度で走

娘での上下対になったキャリヤロール4、4群が エンドレスベルト1、『の幅方向び線荷重をエン ドレスペルト1、『に加えることにより、第2図 に示すごとくエンドレスペルト1、『ほごく佳か ではあるが、波形状を呈しながら進行させる。ェ ンドレスペルト1、『間の距離を、所定の板厚と なるように予め鉄重合性原料の重合率および温度 から割り出された値見 maに対し最大値が(2+1) ##から(& + 0.02)##の範囲、最小値が(& - 1) mmから(ℓ - 0.02) mmの範囲となるような線荷 重が必要であり、具体的にはエンドレスベルト1、 『の厚み並びに張力、前記重合性液状原料の粘度、 上下対になったキャリヤロール4、4間の距離お よびキャリヤロール4、4の押え荷重、キャリヤ ロール4、4の弾性等、種々の要因によって変化 するが、およそ0.001~10.0 kg/cm である。

本発明において取合性原料が流動できる時期に エンドレスペルト1、 『間の距離を最大値 (2 + 1) \*\*\*または最小値(2 - 1) \*\*\*を超える場合に は低合突結時の板厚精度が不良となり、逆に最大 行するよう駆動される。上下対になったキャリヤロール4、4、6、6群は走行するエンドレスベルト1、1をにし、ベルト面間の距離、即ち重合性液状原料の厚さを規制する。重合性液状原料は定量ポンプで送液され、原料性入塩量 22 でエンドレスベルト1、1、間間の関係館件近は弾力のあるガスケット13でシールされる。

重合性液状原料は往入経路21を経て、原料往入を 置22よりエンドレスベルト1上に供給され、エンドレスベルト1、1の走行に件ない第一重合 帯域 5、5、において混水スプレー7、でで加熱されれて 重合し、次いで第二重合帯域8、8では追赤外域 とーターで熱処理されて重合を完結し、保湿 帯域 9、冷却帯域10でを通り、板状製品14として取り 出される。11は前記帯域ベルトを支持するための ローラー、12、12、はベルトの蛇行調節のための ベルト背面に接触させたロールである。

本発明では、エンドレスベルト1、『間に往入 された重合性液状類料が重合固化されるまでの区

値が( 2 + 0.02) ■■または最小値が( 2 - 0.0 ・2) ■■未満の場合には樹脂板中における薄片の配向が十分でなく、透過光、反射光の既を生じやすく、また本発明の特徴である視然透過率に対する 大腸放射透過率の低下が十分でなくなる。

このようにエンドレスベルトが被形状を呈して 連行するため、藤片を含む重合性液状原料は上下 対になったキャリヤロール4、4で押えつけんに でででは、少なくとも一回キャリヤロー たなり、少なくとも一回キャリヤロー ななり、少なくとものの1~1000 kg/cm の線荷重を付与すれば有効であるが、各上下対に なったキャリヤロール4、4の間を過去する でなったキャリヤロール4、4の間を過去する での動きが繰り返されれば、重合性液状原料 中で輝片の配向をさらに促進させることができる。

以下木発明の実施例を比較例と対比して説明するが、木発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、それぞれの実施例および比較例において、部は重量部を示す。

重合装置としては次のような巡続製板装置を用い

t .

樹脂板の評価方法は下記の通りである。 外数の様子は肉眼判定、視感返過率および太腐放

線ヒーターで120℃以上に加熱し、熱処理を行

### 実施例2

なう。

重合性原料としてメタクリル酸メチル部分重合体(重合率 2 0 %) 1 0 0 部に酸化チタン被覆雲母(平均厚み 0.0 9 5 μm,平均径 1 5 μm,屈折率 2.7) 0.1 部を混合し十分に分散させた。この混合物を実施例 1 と同様に重合させ、板厚 3 mmの樹脂板を得た。樹脂板の性徳は製に示す過りであった。

### 比較例1

重合性駅料として、メタクリル酸メチル部分重合体(重合率20%)100部に塩基性炭酸鉛(平均厚さ0.55μm.平均径5μm,屈折率2.1)0.3部を配合し、十分に分散させた。この混合物を実施例1と同様に重合させ、板厚3mmの樹脂板を得た。樹脂板の性能は変に示す通りであった。比較例2

近合性原料として、メタクリル酸メチル部分重合体(重合率 2 0 %) 1 0 0 部に塩基性皮酸鉛(平均厚さ 0.1 6 μm,平均径 1 0 μm,尼折率 2.1)

射透過率は、JIS R 3208に準じ、日立330 スペク トロフォトメーターで測定した。

### 実施例 1

重合性原料としてメタクリル酸メチル部分重合 体(重合率20%)100部に塩基性炭酸鉛(平 均厚さ 0.1 2 μ ≥,平均径 1 0 μ ≡,屈折率 2.1) を 0.3 部配合し十分に分散させた。この混合物にさ らに、分散剤、剝離剤としてジオクチルスルホサ クシネート・ナトリウム塩)を0.01部、重合閉 始剤として2。ダーアゾピス(2、4-ジメチル パレロニトリル) 0.0 4 部、紫外線吸収剤として ベンゾトリアゾール 0.0 1 部を添加し、溶解させ たのち、脱気し、予め板厚が3㎜となるよう設定 された前述の第1図の重合装置の原料柱入装置22 より重合性原料を住入し、連続重合装置を通り、 重合を完結した板状製品14として、取り出された。 得られた樹脂板の外観は均一な虹彩色、視惑透過 率は57%。太陽放射透過率は44%であり、太陽放射 透過率が視點透過率に比べて導しく低くなってい

を実施例1と同様に重合させ、板厚3mmの樹脂板を得た。樹脂板の性能は裏に示す過りであった。 比較例3

重合性原料として、メタクリル酸メチル部分重合体(重合率 2 0 %) 1 0 0 部に硫酸 バリウム (平均粒 径 4 μ m ) 1.2 部を配合し、十分に分散させた。この混合物を実施例 1 と阿様に重合させ、板厚 3 mmの樹脂板を得た。樹脂板の性能は表に示す過りであった。

### 进版组4

重合性原料として、メタクリル酸メチル部分重合体(重合率20%)100部に実施例1と同様の塩基性炭酸鉛(平均厚さ012μョ、平均径10μョ)(無折率2.1)を0.3部配合し十分に分散させた。この混合物にさらに、分散剤、別なりとして、ジオクチルスルホサクシネート・ナトリウム塩)を0.01部、重合開始剤として、2,2ーアゾピス(2,4ージメチルバレロニトリル)の0.04部、紫外線吸収剤としてベンゾトリアブール0.01部を添加し、溶解させたのち、脱気に

# 特開昭62-268615 (6)

予め板厚が3gmとなるよう設定された2枚のガラ ス板及びガスケットで構成されたセル中に往入し、 キャスト重合の常法に従い重合を行ない、重合を 完結させた後、ガラスセルから取り外し樹脂板を 得た。樹脂板の性能は衷に示す通りであった。

妄

樹脂板	外腹の様子	視底 透過率	太陽放射透過率(%)
実施例 1	均一な虹彩色	5 7	4.4
実施例 2	均一な虹彩色	6.0	5 0
比較例 1	均一なパール	30	3 0
比較例 2	均一な虹彩色	4 7	5 5
比較例3	均一な白色	5 0	5 3
比較例 4	不均一缸彩色	5 2	4 3

# [晃明の効果]

実施例および比較例で得られた樹脂板から屈折 率 a と厚さ d μ m の積 { a d } が 0. 2 μ m ない レ は 0.3 μ = となる透明な離片をメタクリル樹脂板 に配向させることにより、太陽放射透過率が視感 近過率よりも低い拡散板が得られることがわかり、 **重合方法として、従来のセルキャスト方式では不** 均一な斑が生じるのに対し、本発明の重合時にお ける線圧付加により、均一でしかも視感透過率と 太陽放射透過率の比の大きな拡散板が得られるこ とがわかる。

# 4.図面の簡単な説明

第1回は本発明を実施するための装置の正面図 第2回はキャリヤロールの部分と流動状態の樹 脂板の状態を示す説明図である。

1、 1: エンドレスベルト

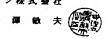
4 、 4: キャリヤロール

5、5′:第一重合带域 8、8′:第二重合带域

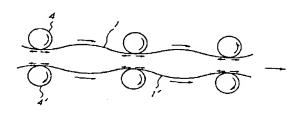
: ガスケット 14 :极状製品

: 原料性入袋量

特許出願人三菱レイヨン株式会社 代理人 弁理士 吉 禪 敏 夫 (四)院



# 図面の浄意(内容に変更なし)



昭和 5 1 年 1 1 月 2 7 日

河 崎 晃 夫

**1** 

手 統 補 正 一些(自発)

黑田明雄即

昭和61年特許觀第112137号

取締役社長

光拡散性メタクリル樹脂板の製造方法

特許出願人

東京都中央区京橋二丁目3番19号

(603)三菱レイヨン株式会社

〒104 東京都中央区京橋二丁目3番19号

三菱レイヨン株式会社内 (6949)弁理士 吉澤敏夫

### 季統補正確(方式)

昭和61年8月5日

特許庁長官 風田明雄 殿



1. 事件の表示

昭和81年特許關係112137号

2. 発明の名称

光拡散性メタクリル樹脂板の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都中央区京橋二丁目3番19号 (603) 三菱レイヨン株式会社 取締役社長 河 崎 晃 夫

4. 代理人 〒104 東京都中央区京橋二丁目3番19号 三菱レイヨン株式会社内 2

三要レイヨン株式会社内 (6949) 弁理士 吉澤敏夫 (記録)

5. 補正命令の日付

昭和61年7月2日

(発送日昭61年7月29日)

6. 補正の対象 関而

7. 補正の内容

顧書に近付した図面の浄書・別紙の造り (内容に変更なし) 特許庁 61.8.8

5 . 補正命令の日付 自発

6. 補正の対象

特許庁長官

1. 事件の表示

2. 発明の名称

3. 補正をする者

4. 代理人

事件との関係

明細書の「発明の詳細な説明」の概

7. 補正の内容

O RECOLUTION OF THE PROPERTY O

- 1 . 明細書第 3 頁第 1 0 行の「33-294号」を 「31-294号等に』に訂正する。
- 明細書第12頁第3行の「をにし、」を 『を水平に保持し、』に訂正する。
- 3. 明和音第16頁第12行の「ペンゾトリア ゾール」を『2-(2-ヒドロキシ-5-メチ ルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール』に 訂正する。

# 手 統 補 正 書(自発)

昭和62年3月30日

# 特許庁長官 黑田明雄 取道

1. 事件の表示

昭和61年特許顧第112137号

2. 発明の名称

光拡散性メタクリル樹脂板の製造方法

3、補正をする者

事件との関係 特許出頭人

東京都中央区京福二丁目3番19号 (603)三菱レイヨン株式会社 取締役社長 河 崎 晃 夫

4. 代理人

〒104 東京都中央区京橋二丁目3番13号 三菱レイヨン株式会社内 (6949) 弁理士 吉澤敏夫

5. 補正命令の日付

自発

特許庁 62. 3. 31

5. 補正の対象

明細音の「発明の詳細な説明」の個

7. 補正の内容

- 1. 明初音第3 頁第1 0 行の「13-294号」のあとに『に』を挿入する。
- 2. 明細書第12頁第3行の「1、1'をにし、」を 「1、1'を水平に支持し、」に訂正する。
- 3 . 明細書第 1 6 頁第 1 2 行の「ペンゾトリア ゾール」を『2-(2- ヒドロキシ-5-メチルフェ ニル) 2H- ベンゾトリアゾール』に訂正する。
- 4. 明相音第18頁第19~20行の「ベンゾトリアゾール」を「 2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H- ベンゾトリアゾール』に訂正する。